

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-88402

(43) 公開日 平成8年(1996)4月2日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 L 33/00

識別記号

A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-255748

(22) 出願日 平成7年(1995)9月8日

(31) 優先権主張番号 3 0 4 4 4 9

(32) 優先日 1994年9月12日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390009597

モトローラ・インコーポレイテッド

MOTOROLA INCORPORATED

アメリカ合衆国イリノイ州シャンパーグ、
イースト・アルゴンクイン・ロード1303

(72) 発明者 ソン・キュー・シ

アメリカ合衆国アリゾナ州フェニックス、
イースト・ゴールド・ボビー・ウェイ4521

(72) 発明者 フランキー・ソ

アメリカ合衆国アリゾナ州テンピ、ウエスト・
カル・デ・キャバロス195

(74) 代理人 弁理士 本城 雅則 (外1名)

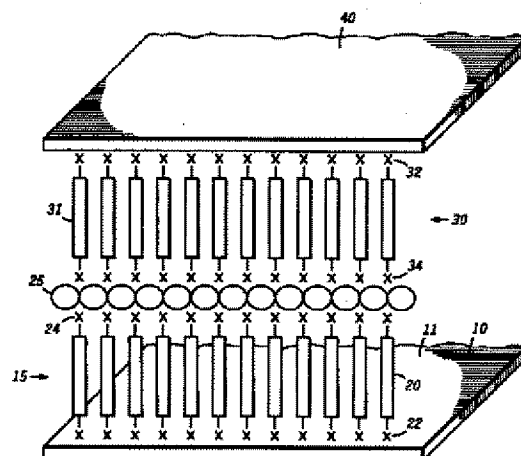
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分子整合有機発光ダイオードおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 キャリア移動度が改善された有機LEDおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 前記有機LEDは、平坦な表面(11)を有する導電層(10)と、各端部に定着基(22, 24)を有し、堆積および自己集成技法によって平坦な表面上に垂直に均一に方向付けされた半導体ポリマ分子(20)の層(15)とを含む。結合層(25)を有機層上に配置し、堆積および自己集成技法によって第1半導体ポリマ分子に平行に、第2有機層(30)を結合層上に均一に方向付ける。追加の結合層(25)および有機層(15, 30)を、第2有機層上および互いの上に交互に配置して所望の寸法のLEDを形成し、最終層上に第2導電層(40)を配置する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】有機発光ダイオードであって：平坦な表面（11）を有する、導電性物質の第 1 導電層（10）；各端部に定着基（22，24）を各々有する半導体ポリマ分子（20）の第 1 有機層（15）であって、前記半導体ポリマ分子を前記平坦な表面に対して垂直方向に実質的に均一に方向付けするように、堆積および自己組織化技法によって前記第 1 導電層の平坦な表面上に配置された前記第 1 有機層（15）；前記第 1 有機層上に配置された第 1 結合層（25）；各端部に定着基（32，34）を各々有する半導体ポリマ分子（31）の第 2 有機層（30）であって、前記半導体ポリマ分子を前記第 1 有機層の前記半導体ポリマ分子に平行に実質的に均一に方向付けするように、堆積および自己組織化技法によって前記第 1 結合層上に配置された前記第 2 有機層（30）；および前記第 2 有機層と電気的に接触するように配置された、導電物質の第 2 導電層（40）；から成ることを特徴とする有機発光ダイオード。

【請求項 2】有機発光ダイオードであって：平坦な表面（11）を有する、導電性物質の第 1 導電層（10）；各端部に定着基（22，24）を各々有する半導体ポリマ分子（20）の第 1 有機層（15）であって、前記半導体ポリマ分子を前記平坦な表面に垂直に実質的に均一に方向付けするように、堆積および自己組織化技法によって前記第 1 導電層の平坦な表面上に配置された前記第 1 有機層（15）；前記第 1 有機層上に配置された第 1 結合層（25）；各端部に定着基（32，34）を各々有する半導体ポリマ分子（31）の第 2 有機層（30）であって、前記半導体ポリマ分子を前記第 1 有機層の半導体ポリマ分子に平行に実質的に均一に方向付けするように、堆積および自己組織化技法によって前記第 1 結合層上に配置された前記第 2 有機層（30）；前記第 2 有機層上および互いの上に交互に配置され、最終層を有する付加的な結合層（25）および有機層（15，30）；および前記最終層上に配置された、導電性物質の第 2 導電層（40）；から成ることを特徴とする有機発光ダイオード。

【請求項 3】有機発光ダイオードの製造方法であって：平坦な表面（11）を有する、導電性物質の第 1 導電層（10）を用意する段階；各端部に定着基（22，24）を有する半導体ポリマ分子（20）の第 1 有機層（15）を、前記半導体ポリマ分子を前記平坦な表面に垂直に実質的に均一に方向付けするように、堆積および自己組織化技法によって前記第 1 導電層の平坦な表面上に形成する段階；前記第 1 有機層上に第 1 結合層（25）を形成する段階；各端部に定着基（32，34）を有する半導体ポリマ分子（31）の第 2 有機層（30）を、前記半導体ポリマ分子を前記第 1 有機層の前記半導体ポリマ分子に平行に実質的に均一に方向付けするように、堆積および自己組織化技法によって前記第 1 結合層

上に形成する段階；前記第 2 有機層上および互いの上に交互に、付加的な結合層（25）および有機層（15，30）を形成し、かつ最終層を設ける段階；および前記最終層上に導電性物質の第 2 導電層（40）を形成する段階；から成ることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機発光ダイオードに関するものである。

【0002】

【従来の技術】全ての有機発光素子（LED）では、基板上に有機材料を熱蒸着（thermal evaporation）またはスピコート（spin-coating）することによって、有機層を形成する。その結果得られる有機層は、非結晶性（amorphous）かあるいは方位が不規則な多結晶質固体（random oriented polycrystalline solid）となる。結果として、有機層内の電荷キャリアの移動度（mobilities）は通常全体的に低く、典型的に $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V s}$ 未満である。注入電流（injection current）（J）は、以下の関係で示されるように、キャリア移動度（ μ ）に比例する。

$$\text{【0003】 } J = e \mu (V^2/d^3)$$

ここで、 e は有機層の誘電定数、 V は有機層間に印加される電圧、 d は有機層の厚さである。

【0004】したがって、キャリア移動度が低いことは、注入電流に対する限定要因の 1 つとなり、このために、有機 LED 表示装置、具体的には直視型有機 LED 表示装置（direct view organic LED displays）の最大輝度が制限されることになる。

【0005】十分なキャリア移動度を有し、直視型表示装置に使用し得る輝度が得られる有機 LED を製造することが望ましい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、キャリア移動度が改善された有機 LED を提供することである。

【0007】本発明の他の目的は、キャリア移動度が改善された有機 LED の製造方法を提供することである。

【0008】本発明の更に他の目的は、キャリア移動度が改善された有機 LED の製造方法であって、比較的簡単に費用がかからない製造方法を提供することである。

【0009】本発明の更に他の目的は、キャリア移動度が改善された有機 LED の製造方法であって、寸法に対する制御性に優れ分子レベルで処理される製造方法を提供することである。

【0010】本発明の他の目的は、キャリア移動度が改善された有機 LED の製造方法であって、全色および所望量の蛍光度（fluorescence）が達成できるように、有機分子および散在結合層（interspersed coupling layers）のサイズおよび種類を操作することを含む製造方法を提

供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上述のおよびその他の問題の少なくとも部分的な解決、ならびに上述のおよびその他の目的の実現は、本発明による有機発光ダイオードによって達成される。この有機発光ダイオードは、平坦な表面を有し導電性材料から成る第1導電層と、この第1導電層の平坦な表面上に配置され、各端部に定着基(anchoring groups)を有する半導体ポリマ分子から成る第1有機層とを含み、堆積および自己組織化技術(deposition and self-assembly technique)によって半導体ポリマ分子を実質的に均一に平坦な表面に垂直に方向付ける。

【0012】第1結合層を第1有機層上に配置し、各端部に定着基を有する半導体ポリマ分子から成る第2有機層を、堆積および自己組織化技術によって第1結合層上に配置し、半導体ポリマ分子を第1有機層の半導体ポリマ分子と平行に、実質的に均一に方位付ける。

【0013】第2有機層上において、追加の結合層および有機層を互いの上に交互に配置し、所望の寸法および輝度を達成する。

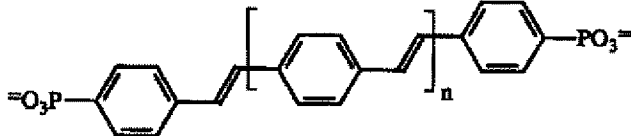
【0014】導電性物質の第2導電層が最終有機層上に配置され、LEDが完成する。一般的に、第1および第2導電層の一方は光透過性であり、発生された光の放出を可能とする。

【0015】

【実施例】図1を参照すると、本発明によって製造された有機発光素子が示されている。

【0016】図1を具体的に参照すると、導電性物質から成る第1導電層10が、実質的に平坦な表面11を有するものとして示されている。第1有機層15が導電性層10上に配置されている。有機層15は、半導体ポリマ分子20で構成され、各分子20はその各端部に定着基22、24をそれぞれ含む。図では、各分子20の定着基22は、導電層10の平坦な表面11に定着または吸着(anchor)されている。

【0017】半導体ポリマ分子20は、共役二重結合(c



ポリフェニレン・ビニレン・オリゴマ

【0022】

【化3】(赤色光)

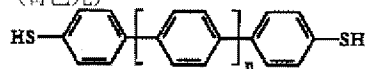
onjugated double bonds)を含む細長炭化水素状分子(elongated hydrocarbon-like molecule)であれば事実上いかなるものを含んでもよく、更に、1つ以上の環構造(例えば、フェニル、ナフチル等)を固着剤(stiffener)として含むことができる。一般的に、選択される分子は、それらが堆積される面に垂直に方向付けられるように十分に伸びている一方、比較的良好な半導体を形成することができるように十分に長くなければならない。また、「半導体ポリマ分子」という用語の定義は、ここに記載される機能を果たすものであれば、あらゆるポリマ、オリゴマ(oligomer)、または半導体有機物質を含むものとする。更に、特定用途によっては、分子20は蛍光性および/または比較的良好な半導体(導体)物質とすることができる。これらの物質の選択については、後により詳細に論じる。

【0018】先に述べたように、各分子20はその各端部に定着基22、24を含む。定着基22、24も、構成される特定実施例および特定用途にしたがって選択される。一般的に、定着基は分子20との化学的結合が良好であり、更にここで述べようとしている導電層10やその他の物質との化学的結合も良好でなければならない。定着基の典型的名例には、チオール($-\text{SH}$)、ヒドロキシ($-\text{OH}$)、アミン($-\text{NH}_2$)、カルボキシル酸($-\text{CO}_2\text{H}$)、スルホン酸($-\text{SO}_3\text{H}$)、燐酸($-\text{PO}_3\text{H}_2$)、 $\text{Si}(\text{OH})_x$ 等が含まれる。

【0019】分子20および定着基22、24を適合させることによって、あらゆる所望の色を放出する有機層15を形成することができる。各端部に定着基を有し、青色光、緑色光および赤色光を発光する半導体ポリマ分子の例を示す。

【0020】

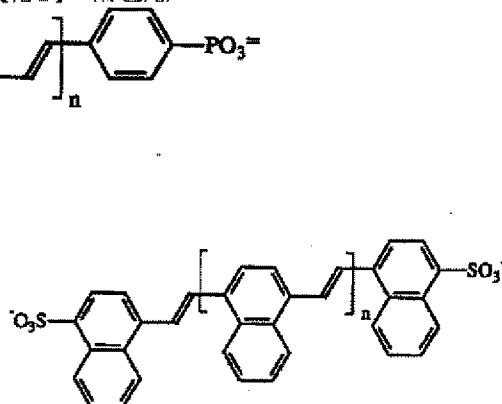
【化1】(青色光)



ポリフェニレン・オリゴマ

【0021】

【化2】(緑色光)



50 ポリ(ナフチレン・ビニレン)オリゴマ

分子 20 は、堆積および自己組織化技法によって導電層 10 の平坦な表面 11 上に、各半導体ポリマ分子 20 が平坦な表面 11 に対して垂直方向に実質的に均一に方向付けされるように配置される。したがって、各分子 20 の対向端にある定着基 24 は、平坦な表面 11 から遠ざかるように外側に向けられ、全ての定着基 24 が全体的に協同して、平坦な表面 11 とほぼ平行でかつ離間された表面を形成する。

【0023】有機化合物の単一層(monolayer)を作るいくつかの自己組織化方法(self-assembly method)は公知である。典型的な例の 1 つは、親水基(hydrophilic group)を定着基として用いることによって達成される。たとえば、ラングミュア・ブロッジット(Langmuir-Blodgett)手法を用いる場合は、親水性定着基を有する半導体ポリマ分子の層を、水面に浮遊させる。細長い半導体ポリマ分子の両端にある親水性定着基のために、分子は水面にほぼ垂直に自ら方向付けられる(self oriented)。次に所望の表面を水に浸漬することによって、正確に方向付けされた分子の層を当該表面に転移させる。垂直に方向付けされた分子も、溶液から固体表面上に直接自己組織化することができる。

【0024】自己組織化方法の少なくとも 1 つは、正および負に荷電されたポリマの単一層を交互に堆積することである。この層毎の堆積プロセスは、荷電されたポリマの希釈溶液を用いて行われ、分子レベルで制御可能な構造の薄膜を製造する、非常に簡単で効果的な方法である。正に荷電されたポリマを含む溶液に層 10 の平坦な表面 11 を単に浸漬(dip)し、表面 11 を水で洗浄し、次に負に荷電されたポリマを含む溶液にそれを浸漬する。各浸漬において、溶液中の均一性が高いポリマの単一層が、溶液の pH、イオン強度(ionic strength)および濃度といったようなパラメータによって決定される厚さおよび鎖構造(chain conformation)で、表面 11 上に堆積される。

【0025】この自己組織化プロセスおよび他の自己組織化プロセスに伴う主要な問題は、一般的に 10~50 オングストロームの範囲の薄い物質層しか生成できないことである。有機層 15 は、1 種類以上の自己組織化技法によって堆積された 1 層以上の分子単一層を含み、これら全てが分子 20 で表されていることは理解されよう。分子 20 を所望の(または最大)高さに堆積し、全体的に定着基 24 上にある有機層 15 上に、第 1 結合層 25 を堆積する。

【0026】結合層 25 は、例えば、微小結晶(nanocrystal)および/または多価イオン(multi-valent ions)を含む。具体例として、多価イオンが含まれている場合、イオンは層 15 内の 1 つ以上の定着基の自由結合(free bonds)と化学的に結合し、更に第 2 有機層 30 の 1 つ以上の定着基の自由結合部と化学的に結合する、更に別の自由結合を有する。場合によっては(例えば、極端に長

い半導体ポリマ分子)、1 つ以上の定着基と 1 つ以上の結合を形成する多価イオンを有し、構造全体の横方向の支持を補うことが有利な場合もある。結合層 25 は定着基 24 と物理的に接触するように形成され、有機層 15 と第 2 有機層 30 との間の橋架として作用する。第 2 有機層 30 は有機層 15 と同様であり、一般的に各分子 31 の各端部に定着基 32, 34 を有する複数の半導体ポリマ分子 31 を利用して形成される。本例では、定着基 34 は結合層 25 に化学的に結合され、定着基 32 はフリー(free)である。

【0027】結合層 25 は通常無機物質(inorganic material)であり、蛍光または非蛍光物質および/または比較的良好な導体でもよい。ここでも、結合層 25 は半導体ポリマ層 15, 30 を用いて用途に応じて形成され、所望量の導電性、蛍光度および色が備えられる。特定実施例では、結合層 25 は、 Zr^{4+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} 等のような多価イオンのいずれか、および CdSe, CdTe, CdS, ZnS 等のような物質の微小結晶を含む。微小結晶の場合、有色発光(color emission)は、微小結晶のサイズによって調整することができる(これについては例えば、1993 年 5 月 4 日に出願され、同一譲受人に譲渡された、「A Fluorescent Device With Quantum Contained Particle Screen」と題する米国特許出願があり、出願番号は 08/055,899 である)。例えば、約 16 オングストローム未満のサイズを有する CdSe の微小結晶は、青色光を放出する。約 23~32 オングストロームの範囲のサイズを有する CdSe 微小結晶は緑色光を放出する。約 43~65 オングストロームの範囲のサイズを有する CdSe 微小結晶は赤色光を放出する。

【0028】金属またはその他の導電性物質の導電層 40 が有機層 30 上に堆積され、定着基 34 が導電層 40 の下側表面と化学的に結合し、有機 LED がほぼ完成する。一般的に、導電層 10 または導電層 40 のいずれかは、酸化インジウム錫(ITO)のような光透過性物質であるか、或いは何らかの方法で光がそれを貫通できるようにしてある。用途によっては、複数の非常に薄い金属層を十分に透明にし、有機 LED から十分な光を放出できるようにする。

【0029】この特定実施例では、ITO 層を形成(layer down)する際に必要とされる熱のために、層 10 はガラス基板(図示せず)上に堆積された ITO 層とし、LED の第 1 電気接点を形成する。次に、半導体ポリマ分子の単一層が所望の層数になるまで、有機層 15 を導電層 10 上に堆積する。結合層 25 が有機層 15 上に堆積され、第 2 有機層 30 が結合層 25 上に堆積されている。所望の厚さを達成するために、更に結合層や有機層をこの構造上に交互に堆積する。有機発光ダイオード内の有機層(即ち、15, 25, 30 および全ての追加層)の典型的な厚さは、300~5000 オングストロームであり、好適実施例では通常約 500~1500 オングス

トロームの範囲である。次に、比較的低温で堆積可能な金属で形成された導電層 40 が最終有機層上に堆積され、LED の第 2 電気接点を形成する。通常、蒸着過程において基板を加熱する際、有機層が損傷を受ける温度未満に保持しなければならない。

【0030】多くの用途において、複数の有機 LED が単一基板上で作られる。このような場合、選択堆積または選択エッチングのような相応しい方法で LED を分離することを除いて、手順は実質的に同一である。更に、導電層 10、40 を行および列状に形成し、各交差領域

間に有機 LED を作り、アドレス可能な巨大な LED アレイを形成することもできる。

【0031】LED の各層内の半導体ポリマ分子のほぼ全ては、導電層 10、40 の面に対して垂直方向に、均一に方向付けられている。この特定方向付けによって、キャリアの移動度、したがって、注入電流が大幅に増大する。本製造方法は分子レベルで、しかも良好に寸法制御ができるように処理されるので、容易にかつ費用をか

けずに寸法を調節し、所望の注入電流および輝度を達成することができる。例えば、十分な輝度を達成して直視型表示装置用の有機 LED アレイを作ることができる。更に、開示された製造方法は、半導体ポリマ分子のサイズおよび種類、ならびに散在された結合層および粒子のサイズの操作または製作 (tailor) を含むので、全色および所望の蛍光度を達成することができる。

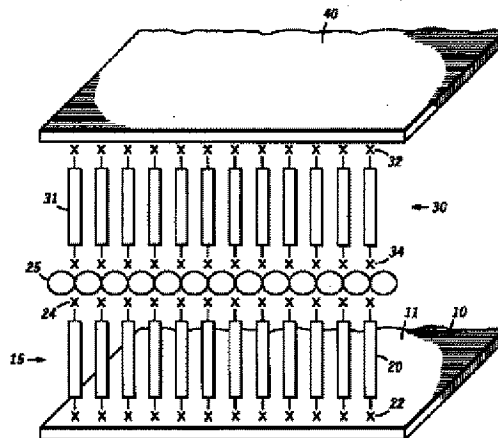
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明によって製造された有機発光素子を示す図。

【符号の説明】

- 11 表面
- 10 導電層
- 15、30 有機層
- 22、24 定着基
- 20 半導体ポリマ分子
- 25 結合層
- 40 第 2 導電層

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 トーマス・ビー・ハーベイ、ザ・サード
アメリカ合衆国アリゾナ州スコッツデー
ル、ノース80ス・ウェイ8919